

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-241705

(43)Date of publication of application : 28.08.2002

(51)Int.Cl.

C09G 1/04

C09G 1/00

C09K 3/00

(21)Application number : 2001-039148

(71)Applicant : ISHIHARA CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 15.02.2001

(72)Inventor : TANETANI TOSHIYUKI
TAKISHITA KATSUHISA

(54) AQUEOUS HARD SURFACE PROTECTIVE GLAZING AGENT

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain an aqueous hard surface protective glazing agent forming a film having excellent glossiness, stability, leveling properties, durability and protecting properties on a hard surface, above all, a rubberlike, leathery or a resinous surface, especially the hard surface of a vehicle, e.g. the surface of a tire, a bumper or a compartment interior trim member and having good operability such that the film-forming treatment can be carried out simply by coating or simply wiping off after coating.

SOLUTION: This aqueous hard surface protective glazing agent comprises an oily protective glazing component, a surfactant, an amphiphilic polymer thickener and an ultraviolet light absorber and has 100-3,000 cSt viscosity.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-241705

(P2002-241705A)

(43) 公開日 平成14年8月28日 (2002.8.28)

(51) IntCl ⁷	識別記号	F I	テームコード* (参考)
C 0 9 G 1/04		C 0 9 G 1/04	
	1/00	1/00	A
C 0 9 K 3/00		C 0 9 K 3/00	R

審査請求 未請求 請求項の数22 O L (全 16 頁)

(21) 出願番号 特願2001-39148(P2001-39148)

(22) 出願日 平成13年2月15日 (2001.2.15)

(71) 出願人 000197975

石原薬品株式会社

兵庫県神戸市兵庫区西柳原町5番26号

(72) 発明者 穂谷 利幸

兵庫県姫路市勝原区勝山町133番地の390

(72) 発明者 滝下 勝久

兵庫県神戸市西区上新地2丁目4番地の46

(74) 代理人 100071825

弁理士 阿形 明 (外1名)

(54) 【発明の名称】 水性硬表面保護艶出し剤

(57) 【要約】

【課題】 硬表面、中でもゴム-、レザー-又は樹脂系表面、特に車両のそれ、例えばタイヤ、バンパー、車室内装部材等の表面に対し、光沢性、安定性、レベリング性、耐久性、保護性に優れた被膜を形成し、この被膜形成処理を塗布するか或いは塗布後簡単に拭き上げるだけで可能とするなど作業性が良好である水性硬表面保護艶出し剤を提供する。

【解決手段】 油性保護艶出し成分、界面活性剤、両親媒性高分子増粘剤、紫外線吸収剤を含有してなり、かつ粘度が100～3000cStである水性硬表面保護艶出し剤とする。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 油性保護塗出し成分、界面活性剤、両親媒性高分子増粘剤、紫外線吸収剤を含有してなり、かつ粘度が100～3000cStであることを特徴とする水性硬表面保護塗出し剤。

【請求項2】 水性エマルジョン型である請求項1記載の硬表面保護塗出し剤。

【請求項3】 油滴粒子径が100μm未満である請求項2記載の硬表面保護塗出し剤。

【請求項4】 油性保護塗出し成分5～50質量%、界面活性剤0.01～2質量%、両親媒性高分子増粘剤0.01～0.2質量%、紫外線吸収剤0.01～0.5質量%を含有する請求項1、2又は3記載の硬表面保護塗出し剤。

【請求項5】 界面活性剤の配合割合が油性保護塗出し成分に対し0.02～10質量%である請求項1ないし4のいずれかに記載の硬表面保護塗出し剤。

【請求項6】 油性保護塗出し成分がオルガノポリシロキサンである請求項1ないし5のいずれかに記載の硬表面保護塗出し剤。

【請求項7】 オルガノポリシロキサンの粘度が100～10000cStである請求項6記載の硬表面保護塗出し剤。

【請求項8】 オルガノポリシロキサンがジメチルポリシロキサン及び／又は変性ジメチルポリシロキサンである請求項6又は7記載の硬表面保護塗出し剤。

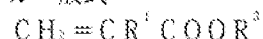
【請求項9】 オルガノポリシロキサンとしてジメチルポリシロキサン及び／又は変性ジメチルポリシロキサンを主とし、シリコーンレジン及び／又はシリコーンゴムを併用する請求項6又は7記載の硬表面保護塗出し剤。

【請求項10】 界面活性剤のHLBが8～20である請求項1ないし9のいずれかに記載の硬表面保護塗出し剤。

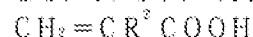
【請求項11】 界面活性剤が親水性シリコーン系のものである請求項1ないし10のいずれかに記載の硬表面保護塗出し剤。

【請求項12】 両親媒性高分子増粘剤が両親媒性カルボキシビニル系ポリマーである請求項1ないし11のいずれかに記載の硬表面保護塗出し剤。

【請求項13】 両親媒性カルボキシビニル系ポリマーが一般式



(式中、 R^1 は水素原子、ハロゲン原子又は炭素数1～4のアルキル基を、 R^2 は炭素数1～30のアルキル基をそれぞれ示す)で表わされるコモノマーと一般式



(式中、 R^2 は水素原子、ハロゲン原子又は炭素数1～4のアルキル基を示す)で表わされるコモノマーとのコポリマーからなるアルキル変性カルボキシビニル系ポリマーである請求項12記載の硬表面保護塗出し剤。

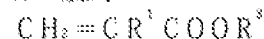
【請求項14】 両親媒性カルボキシビニル系ポリマーが、(メタ)アクリル酸とアルキル基の炭素数が1～30の(メタ)アクリル酸アルキルとの共重合体構造を主鎖とし、該主鎖同士を架橋してなるか、あるいは(メタ)アクリル酸とアルキル基の炭素数が1～30の(メタ)アクリル酸アルキルからなるかあるいはこれらを主とするモノマーを架橋剤の存在下に重合するとともに架橋してなるアルキル変性カルボキシビニル系架橋型ポリマーである請求項12記載の硬表面保護塗出し剤。

【請求項15】 オルガノポリシロキサン5～50質量%、界面活性剤0.01～2質量%、両親媒性カルボキシビニル系ポリマー0.01～0.2質量%、紫外線吸収剤0.01～0.5質量%を含有してなり、かつ粘度が100～3000cStであることを特徴とする水性エマルジョン型硬表面保護塗出し剤。

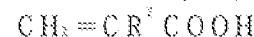
【請求項16】 オルガノポリシロキサンがジメチルポリシロキサン及び／又は変性ジメチルポリシロキサンである請求項15記載の硬表面保護塗出し剤。

【請求項17】 オルガノポリシロキサンとしてジメチルポリシロキサン及び／又は変性ジメチルポリシロキサンを主とし、シリコーンレジン及び／又はシリコーンゴムを併用する請求項15記載の硬表面保護塗出し剤。

【請求項18】 両親媒性カルボキシビニル系ポリマーが一般式



(式中、 R^1 は水素原子、ハロゲン原子又は炭素数1～4のアルキル基を、 R^2 は炭素数1～30のアルキル基をそれぞれ示す)で表わされるコモノマーと一般式



(式中、 R^2 は水素原子、ハロゲン原子又は炭素数1～4のアルキル基を示す)で表わされるコモノマーとのコポリマーからなるアルキル変性カルボキシビニル系ポリマーである請求項15、16又は17記載の硬表面保護塗出し剤。

【請求項19】 両親媒性カルボキシビニル系ポリマーが、(メタ)アクリル酸とアルキル基の炭素数が1～30の(メタ)アクリル酸アルキルとの共重合体構造を主鎖とし、該主鎖同士を架橋してなるか、あるいは(メタ)アクリル酸とアルキル基の炭素数が1～30の(メタ)アクリル酸アルキルからなるかあるいはこれらを主とするモノマーを架橋剤の存在下に重合するとともに架橋してなるアルキル変性カルボキシビニル系架橋型ポリマーである請求項15、16又は17記載の硬表面保護塗出し剤。

【請求項20】 油滴粒子径が100μm未満である請求項15ないし19のいずれかに記載の硬表面保護塗出し剤。

【請求項21】 ゴム、レザー又は樹脂系表面用である請求項1ないし20のいずれかに記載の硬表面保護塗出し剤。

【請求項22】 車両用である請求項1ないし21のいずれかに記載の硬表面保護艶出し剤。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、水性エマルジョン型などの水性硬表面保護艶出し剤、特に保護艶出し成分としてジメチルシロキサンなどのオルガノポリシロキサンを有する水性硬表面保護艶出し剤に関するものである。

【0002】

【従来の技術】これまで、自動車用タイヤ、車室内フロントパネル、無塗装バンパー等に代表されるゴムや合成樹脂系材は、走行等の使用中に塵、埃、泥、すす、ピッチ等の付着により著しく美観や外観が損われるし、また、酸化や紫外線等による劣化で表面にひび割れ等を生じ、光沢がなくなるため、各種保護艶出し剤が用いられてきた。

【0003】この保護艶出し剤には、オルガノポリシロキサンを有効成分とする組成のものが多用され、これは溶剤型と水性型に大別される。先ず、溶剤型は、オルガノポリシロキサンに主有機溶剤を配合したものである。溶剤型の例としては、ジメチルシリコン等のオルガノポリシロキサンを有機溶剤に溶解したものがあ

る（特開昭62-236876号公報、特開平8-73815号公報等）、これは、有機溶剤がゴムや合成樹脂系材を侵したり膨潤させたりするし、また、通常有機溶剤として揮発性のものを用いるため、作業環境の劣悪化を免れない。

【0004】また、ジメチルポリシロキサンや環状ジメチルポリシロキサンを唯一有効成分とし、ジメチルエーテルで噴射するものもあるが（特開平6-192575号公報等）、これはジメチルエーテルが急速に蒸発してしまうためジメチルポリシロキサン類のレベリングが不十分となり、噴射操作を何回も同一箇所に向けて行う必要があるし、また噴射剤たるジメチルエーテルは作業環境上からも問題がある。

【0005】また、アミノ変性シリコンオイルと水反応性シリコン類とを水の存在下で反応させゴム被膜を形成させるものもあるが、貯蔵中に水分混入によるゲル化等のおそれがある。これらの溶剤型のものはいずれも配合組成中に含まれる有機溶剤が素材表面劣化誘因或いは作業環境悪化等の原因となる。

【0006】次に、水性型の例としては、保護艶出し成分であるオルガノポリシロキサンを界面活性剤で水或いは水系溶媒に分散或いは乳化させたものがある。このような水性型のものとしては、水中油型乳化物、例えばジメチルポリシロキサンを主成分とし、これに炭化水素系溶剤、各種ワックス類等を配合したものや（特開昭64-90275号公報、特開平1-207369号公報、特開平8-199199号公報等）、界面活性剤として

脂肪酸アルキロールアミドとソルビタン脂肪酸エステルの混合系を用い、さらに水不溶性又は自己乳化性のポリエーテル変性シリコンオイルを用いたもの（特許第2091515号等）などがある。

【0007】これら水中油型のものにおいては、界面活性剤が油性成分と水性成分の界面に吸着され一種の液晶状態が形成されるためと推測されるが、安定化される反面、素材に塗布或いは噴霧した際に有効成分であるオルガノポリシロキサンがすみやかに素材表面に放出、展開され難く、水性媒体成分と共に流亡してしまうおそれがあるし、また、界面活性剤が比較的多量に用いられているため、洗車等の洗浄時や降雨時に素材表面の保護艶出し成分が再乳化されて流亡し耐久性に劣る結果を招いたり、素材がゴムや樹脂の場合にはさらに残留する界面活性剤がその内部に浸透しそれに配合された老化防止剤や安定剤、可塑剤等をブリードアウトさせるためかえって素材表面を劣化させるおそれがある。

【0008】そこで、耐久性を向上させるために、変性オルガノポリシロキサンとしてアミノ変性シリコンを用いたものがあるが（特許第2137896号、特開平11-264000号公報等）、このものはかえって光沢が低下したり、乳化物が不安定となって貯蔵中に分離したりするなどの欠点を有するし、また、変性官能基であるアミノ基が親水基であるため素材表面で乳化物を形成し、これが剥離し難い汚れ物質となるおそれがある。これを防ぐため、アミノ変性シリコンを無水酢酸等でアシル化してアミノ基を保護したものもあるが（特許第2106166号等）、形成されたアミド結合の日光中の紫外線による不安定化等起因して劣化し、耐光・耐候性に劣るのを免れない。

【0009】また、樹脂を用いた自動車タイヤ用水性エマルジョンタイプのものが種々知られているが（特許第2509116号、特開昭64-171号公報、特開平7-242857号公報、特開平8-239629号公報等）、これらはタイヤの伸縮に追従できず剥離或いはクラックを生じ外観をそこなうおそれがある。また、シラノール基をもつオルガノポリシロキサンを用いて、タイヤ等の素材表面に保護艶出し被膜を形成させるものもあるが（特開平7-305033号公報、特開平8-34970号公報等）、これは保存中にシラノール基の自己縮合によりゲル化するおそれがあるし、また貯蔵安定性、レベリング性、乳化性を向上させるため有機溶媒を含有させると素材表面上や作業環境上の問題を生じる。

【0010】また、乳化したシリコンエマルジョンを有効成分とし、洗浄成分と共に用いることで、素材表面、特に自動車用タイヤ表面を洗浄と同時に艶出しするものもあるが（特開昭63-248897号公報、特開平6-192700号公報等）、これは洗浄成分が発泡するため素材に対するシリコン成分の均一な付着が妨げられ、外観に優れたシリコン被膜が形成され難い。

10

20

30

40

50

【0011】さらに、このような水性型のものは、通常、界面活性剤を乳化剤としてオルガノポリシロキサンに対し20～40質量%もの多量使用して乳化・分散させているため、素材への有効成分の放出、展開がすみやかでないという欠点を有する。そこで、高分子乳化剤を用いてオルガノポリシロキサンを水に乳化させたものが提案されている(特開平10-120981号公報)。このものにおいては、高分子乳化剤としてポリアクリル酸、ポリアクリル酸塩、アクリル酸メタクリル酸共重合体等が用いられている。しかし、これらの高分子乳化剤は、アクリル主鎖とオルガノポリシロキサンの親和性が高いとはいえず、経時変化によりオルガノポリシロキサン相と水相とを容易に分離させる可能性が高いし、また、耐熱性に劣り、これもまた貯蔵安定性を悪化させる原因の一つとなっている。さらに高分子乳化剤のみの乳化系においては、通常油滴粒子径が100 μ m以上のものが含まれ、これが保存中に油滴同士の合一を生じ安定性を低下させる原因となっている。

【0012】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、硬表面、中でもゴム、レザー又は樹脂系表面、特に車両のそれ、例えばタイヤ、バンパー、車室内装部材等の表面に対し、光沢性、安定性、レベリング性、耐久性、保護性に優れた被膜を形成し、この被膜形成処理を塗布するか或いは塗布後簡単に拭き上げるだけで可能とするなど作業性が良好である水性硬表面保護艶出し剤を提供することにある。

【0013】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、前記した好ましい性質を有する水性硬表面保護艶出し剤について鋭意研究を重ねた結果、油性保護艶出し成分、特にオルガノポリシロキサンを界面活性剤により水中に微分散させた状態を維持させるのに、該艶出し成分及び媒体である水に対する良好な親和性(これを両親媒性ともいう)を有する高分子増粘剤が適合すること、これら油性保護艶出し成分、界面活性剤、所定増粘剤とともに紫外線吸収剤を含み、かつ所定粘度とした組成物がその目的に適合しうることを見出し、これらの知見に基づいて本発明をなすに至った。

【0014】すなわち、本発明は、(1)油性保護艶出し成分、界面活性剤、両親媒性高分子増粘剤、紫外線吸収剤を含有してなり、かつ粘度が100～3000cStであることを特徴とする水性硬表面保護艶出し剤、を提供するものである。

【0015】

【発明の実施の形態】本発明の好ましい態様としては、(2)水性エマルジョン型である前記(1)記載の硬表面保護艶出し剤、(3)油滴粒子径が100 μ m未満である前記(2)記載の硬表面保護艶出し剤、(4)油性保護艶出し成分5～50質量%、界面活性剤0.01～

2質量%、両親媒性高分子増粘剤0.01～0.2質量%、紫外線吸収剤0.01～0.5質量%を含有する前記(1)、(2)又は(3)記載の硬表面保護艶出し剤、(5)界面活性剤の配合割合が油性保護艶出し成分に対し0.02～10質量%である前記(1)ないし

(4)のいずれかに記載の硬表面保護艶出し剤、(6)油性保護艶出し成分がオルガノポリシロキサンである前記(1)ないし(5)のいずれかに記載の硬表面保護艶出し剤、(7)オルガノポリシロキサンの粘度が100～10000cStである前記(6)記載の硬表面保護艶出し剤、(8)オルガノポリシロキサンがジメチルポリシロキサン及び/又は変性ジメチルポリシロキサンである前記(6)又は(7)記載の硬表面保護艶出し剤。

(9)オルガノポリシロキサンとしてジメチルポリシロキサン及び/又は変性ジメチルポリシロキサンを主とし、シリコーンレジン及び/又はシリコーンゴムを併用する前記(6)又は(7)記載の硬表面保護艶出し剤、

(10)界面活性剤のHLBが8～20である前記

(1)ないし(9)のいずれかに記載の硬表面保護艶出し剤、(11)界面活性剤が親水性シリコーン系のものである前記(1)ないし(10)のいずれかに記載の硬表面保護艶出し剤、(12)両親媒性高分子増粘剤が両親媒性カルボキシビニル系ポリマーである前記(1)ないし(11)のいずれかに記載の硬表面保護艶出し剤、

(13)両親媒性カルボキシビニル系ポリマーが一般式

$\text{CH}_2=\text{CR}^1\text{COOR}^2$

(式中、 R^1 は水素原子、ハロゲン原子又は炭素数1～4のアルキル基を、 R^2 は炭素数1～30のアルキル基をそれぞれ示す)で表わされるモノマーと一般式

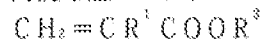
$\text{CH}_2=\text{CR}^3\text{COOH}$

(式中、 R^3 は水素原子、ハロゲン原子又は炭素数1～4のアルキル基を示す)で表わされるモノマーとのコポリマーからなるアルキル変性カルボキシビニル系ポリマーである前記(12)記載の硬表面保護艶出し剤、

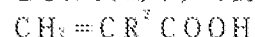
(14)両親媒性カルボキシビニル系ポリマーが、(メタ)アクリル酸とアルキル基の炭素数が1～30の(メタ)アクリル酸アルキルとの共重合体構造を主鎖とし、該主鎖同士を架橋してなるか、あるいは(メタ)アクリル酸アルキルからなるかあるいはこれらを主とするモノマーを架橋剤の存在下に重合するとともに架橋してなるアルキル変性カルボキシビニル系架橋型ポリマーである前記(12)記載の硬表面保護艶出し剤、(15)オルガノポリシロキサン5～50質量%、界面活性剤0.01～2質量%、両親媒性カルボキシビニル系ポリマー0.01～0.2質量%、紫外線吸収剤0.01～0.5質量%を含有してなり、かつ粘度が100～3000cStであることを特徴とする水性エマルジョン型硬表面保護艶出し剤、(16)オルガノポリシロキサンがジメチルポリシロキサン及び/又は変性ジメチルポリシロ

キサンである前記(15)記載の硬表面保護塗出し剤、

(17)オルガノポリシロキサンとしてジメチルポリシロキサン及び／又は変性ジメチルポリシロキサンを主とし、シリコーンレジン及び／又はシリコーンゴムを併用する前記(15)記載の硬表面保護塗出し剤、(18)両親媒性カルボキシビニル系ポリマーが一般式



(式中、 R^1 は水素原子、ハロゲン原子又は炭素数1～4のアルキル基を、 R^2 は炭素数1～30のアルキル基をそれぞれ示す)で表わされるモノマーと一般式



(式中、 R^2 は水素原子、ハロゲン原子又は炭素数1～4のアルキル基を示す)で表わされるモノマーとのコポリマーからなるアルキル変性カルボキシビニル系ポリマーである前記(15)、(16)又は(17)記載の硬表面保護塗出し剤、(19)両親媒性カルボキシビニル系ポリマーが、(メタ)アクリル酸とアルキル基の炭素数が1～30の(メタ)アクリル酸アルキルとの共重合体構造を主鎖とし、該主鎖同士を架橋してなるか、あるいは(メタ)アクリル酸とアルキル基の炭素数が1～30の(メタ)アクリル酸アルキルからなるかあるいはこれらを主とするモノマーを架橋剤の存在下に重合するとともに架橋してなるアルキル変性カルボキシビニル系架橋型ポリマーである前記(15)、(16)又は(17)記載の硬表面保護塗出し剤、(20)油滴粒子径が100 μm 未満である前記(15)ないし(19)のいずれかに記載の硬表面保護塗出し剤、(21)ゴム、レザー又は樹脂系表面用である前記(1)ないし(20)のいずれかに記載の硬表面保護塗出し剤、(22)車両用である前記(1)ないし(21)のいずれかに記載の硬表面保護塗出し剤、が挙げられる。

【0016】本発明の硬表面保護塗出し剤は、基本的には表面保護塗出し成分である油性成分、これを水中に均一微分散させるための界面活性剤、この均一微分散状態を長期間維持するための両親媒性高分子増粘剤、素材表面を保護する紫外線吸収剤を含有してなるものであり、中でも水性エマルジョン型のものが好ましい。水性エマルジョン型のものにおいては、さらに油滴粒子径が100 μm 未満、中でも50 μm 未満であるのが好ましく、さらに加えて0.5 μm 以上であるのがより一層好ましい。このような油滴粒子径とすると、油滴の微分散状態を均一に長期間維持しうるし、またエマルジョンの安定性を高めうるので好ましい。本発明において用いられる油性保護塗出し成分は、硬表面を保護して劣化等の不具合を防止あるいは抑止し、かつ表面に光沢を付与することができるものであれば、特に限定されない。硬表面としては、通常、硬質材、中でもゴム、レザー又は樹脂からなる表面(これをゴム樹脂等系表面ともいう)、特に車両のタイヤ、バンパー、車室内装部材の表面や車体の塗装面等が挙げられ、物品全体としては単一材から

なるものであっても、また複合材からなるものであってもよく、また基材を硬質材、中でもゴム、レザー又は樹脂により塗装、接着等の適当な手段で被覆したものであってもよい。

【0017】このような油性保護塗出し成分としては、例えば合成系、天然系等の各種ワックス、高分子パラフィン、ポリエチレングリコール(カルボワックス)、オルガノポリシロキサン等が挙げられるが、硬表面、中でもゴム樹脂等系表面に光沢を付与し、かつ該表面を保護するのを長期間にわたり可能とするにはオルガノポリシロキサンを用いるのが望ましい。

【0018】オルガノポリシロキサンについては特に限定されないが、25℃における粘度が100～1000cSt、中でも350～6000cStであるものが好ましい。この粘度が100cSt未満では光沢及び耐久性に劣るし、また10000cStを超えると粘度が上がりすぎ、取扱いにくくなり、簡便な操作では均一被膜を形成させるのが困難になる。なお、ジメチルポリシロキサンでは、この粘度は、A. J. Barryの式で換算した平均分子量が6000～60000、中でも10000～50000となるものが好ましい。オルガノポリシロキサンとしては、官能基を有しないものの他、官能基を有する各種変性オルガノポリシロキサンが挙げられ、シリコーンオイル、シリコーンレジン、シリコーンゴムのいずれも用いられるが、シリコーンオイルのみを用いるか、あるいはシリコーンオイルを主とし、シリコーンレジン及びシリコーンゴムの一方又は両方を併用するのが好ましい。また、シリコーンレジンにシリコーンワニスとして用いてもよい。

【0019】上記変性オルガノポリシロキサンについては、官能基の導入の形により側鎖型、両末端型、片末端型、側鎖両末端型等が存在する。また、官能基としては、アミノ基、エポキシ基、カルボキシル基、カルビノール基、メタクリル基、メルカプト基、フェノール基、アルコキシル基、ビニル基、ポリエーテル基、メチルスチリル基、長鎖アルキル基、高級脂肪酸エステル基、フルオロアルキル基、フルオロポリエーテル基等が挙げられ、上記変性オルガノポリシロキサンはこれらの官能基のうちの1種を有していてもよいし、また2種以上を有していてもよい。これら変性オルガノポリシロキサンのうち、耐久性を向上させるにはアミノ変性オルガノポリシロキサンやエポキシ変性オルガノポリシロキサン、メルカプト変性オルガノポリシロキサン、ビニル変性オルガノポリシロキサン、ヒドロキシ変性オルガノポリシロキサン、ハロゲン変性オルガノポリシロキサン等が好ましく、耐水性や撥水性を向上させるには高級脂肪酸エステル変性オルガノポリシロキサンや長鎖アルキル変性オルガノポリシロキサン、フルオロアルキル変性オルガノポリシロキサン、フルオロポリエーテル変性オルガノポリシロキサン等が好ましい。

【0020】上記シリコンオイルとしては、例えばジメチルポリシロキサンのようなストレートシリコンオイルや、アミノ変性シリコンオイルのような官能基を有する各種変性シリコンオイルが挙げられ、中でもジメチルポリシロキサン、その各種変性物、例えばアミノ変性物やフルオロアルキル変性物等が好ましく、また25℃における粘度が100～10000cSt、中でも350～6000cStであるものが好ましい。これらは1種用いてもよいし、また2種以上を組み合わせて用いてもよい。2種以上の組合せとしては、ストレートシリコンオイルとアミノ変性シリコンオイルとの組合せが好ましく、特にジメチルポリシロキサンとアミノ変性ジメチルポリシロキサンやフルオロアルキル変性ジメチルポリシロキサンとの組合せが好ましい。このように

組み合わせて用いられる変性オルガノポリシロキサンは、その使用量をオルガノポリシロキサン全量の50質量%以下、さらには30質量%以下とするのが費用対効果の点からみて好ましい。ジメチルポリシロキサンのようなストレートシリコンオイル単独でも十分な保護艶出し効果を発揮することができるが、さらに一層該効果を向上させるには、アミノ変性ジメチルポリシロキサンのような各種変性オルガノポリシロキサンを用いるのがよい。代表的ストレートシリコンオイルであるストレートジメチルシリコンオイルについては、市販品としてGE東芝シリコン社製TSF451シリーズ、信越シリコン社製KF-96シリーズ、東レダウコーニング社製SH-200シリーズ、日本ユニカー製L-45シリーズ、旭化成ワッカーシリコン社製AKシリーズ等があり、中でもそれらのうち上記した粘度或いは平均分子量の範囲に入るジメチルポリシロキサンが好ましい。オルガノポリシロキサンとして好ましくは、ジメチルポリシロキサン及び／又は変性ジメチルポリシロキサンを用いるか、或いはジメチルポリシロキサン及び／又は変性ジメチルポリシロキサンを主とし、シリコンレジン及び／又はシリコンゴムを併用するのがよい。

【0021】本発明の保護艶出し剤において、油性保護艶出し成分、中でも変性物を含んでいてもよいオルガノポリシロキサン、特に変性物を含んでいてもよいジメチルポリシロキサンは、通常5～50質量%、好ましくは10～40質量%、より好ましくは10～30質量%含有されているのが望ましい。オルガノポリシロキサンの含有量が5質量%未満では保護艶出し効果が十分には得られにくいし、また50質量%を超えてもさしたる効果の向上は望めず、エマルジョンの安定性の点からも好ましくない。

【0022】本発明においては、上記した素材表面の保護艶出し成分である油性成分を水中に均一に分散させるために界面活性剤を用いる必要がある。この際の分散は、液／液微分散であるのが好ましい。界面活性剤は特に限定されないが、一般にはノニオン界面活性剤、アニ

オン界面活性剤、両性界面活性剤、カチオン界面活性剤を用いることができる。

【0023】ノニオン界面活性剤としては、例えば多価アルコール脂肪酸エステル系、多価アルコールアルキルエーテル系、ポリオキシエチレンエーテル系、エーテルエステル系、含窒素誘導体系、高分子系、含フッ素誘導体系、シリコン系、ポリペプチド系、天然系等のものが挙げられる。多価アルコール脂肪酸エステル系ノニオン界面活性剤としては、例えばプロピレングリコールモノ脂肪酸エステル、エチレングリコールモノ脂肪酸エステル、グリセリンモノ脂肪酸エステル、ソルビタン脂肪酸エステル、ショ糖脂肪酸エステル、メチルグルコシド脂肪酸エステル等が挙げられる。多価アルコールアルキルエーテル系ノニオン界面活性剤としては、例えばアルキルポリグリコシド等が挙げられる。ポリオキシエチレンエーテル系ノニオン界面活性剤としては、例えばポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンフィトステロール、ポリオキシエチレンフィトスタノール、ポリオキシエチレンコレステロール、ポリオキシエチレンコレスタノール、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンラノリンアルコールエーテル、ポリオキシエチレングリコール、ポリオキシプロピレングリコール等が挙げられる。エーテルエステル系ノニオン界面活性剤としては、例えばポリオキシエチレンモノ脂肪酸エステル、ポリエチレングリコールジ脂肪酸エステル、ポリオキシエチレン脂肪酸ジエステル、ポリオキシエチレングリセリン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビトール脂肪酸エステル、オリオキシエチレンメチルグルコシド脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンひまし油、ポリオキシエチレン硬化ひまし油、ポリオキシエチレン動植物油、ポリオキシエチレンアルキルエーテル脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレングリコール、特殊ポリオキシアルキレン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンラノリン脂肪酸エステル等が挙げられる。含窒素誘導体系ノニオン界面活性剤としては、例えばポリオキシエチレンアルキルアミン、ポリオキシエチレン脂肪酸アミド、アルキルジエタノールアミド、アルキルアルカノールアミド、アルキルアミンオキシド等が挙げられる。高分子系ノニオン界面活性剤としては、例えばポリオキシエチレンポリオキシプロピレンブロックポリマー、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンランダムポリマー、ポリオキシエチレンロジンエステル、エチレンジアミンとポリオキシエチレンポリオキシプロピレンブロックポリマーとの縮合物等が挙げられる。

【0024】アニオン界面活性剤としては、例えばカルボン酸塩系、スルホン酸塩系、硫酸塩系、リン酸塩系等のものが挙げられる。カルボン酸塩系アニオン界面活性剤としては、例えば脂肪酸塩、アルキルエーテルカルボン酸塩、脂肪酸アミドエーテルカルボン酸塩、アシル乳

酸塩、N-アシルグルタミン酸塩、N-アシルアラニン塩、N-アシルサルコシン塩、N-アシル- ω -アミノ酸塩等が挙げられる。スルホン酸塩系アニオン界面活性剤としては、例えばアルカンスルホン酸塩、 α -オレフィンスルホン酸塩、 α -スルホ脂肪酸メチルエステル塩、アシルイセチオン酸塩、アルキルグリシジルエーテルスルホン酸塩、アルキルスルホコハク酸塩、ジアルキルスルホコハク酸エステル塩、アルキルスルホ酢酸塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルナフタレンスルホン酸塩、N-アシルメチルタウリン塩、ホルマリン縮合系スルホン酸塩等が使用できる。硫酸塩系アニオン界面活性剤としては、例えばアルキル硫酸塩、アルキルエーテル硫酸塩、アルキルアリールエーテル硫酸塩、脂肪酸アルカノールアミド硫酸塩、脂肪酸モノグリセリド硫酸塩等が挙げられる。リン酸塩系アニオン界面活性剤としては、例えばアルキルリン酸塩、ポリオキシエチレンアルキルエーテルリン酸塩、アルキルアリールエーテルリン酸塩、脂肪酸アミドエーテルリン酸塩等が挙げられる。

【0025】両性界面活性剤としては、例えばアルキルアミノカルボン酸系、アルキルカルボキシバタイン系、アルキルイミダゾリン系、グリシン系、アミノプロピオン系、スルホバタイン系、スルホン酸系、硫酸系、リン酸系等のものが挙げられる。

【0026】カチオン界面活性剤としては、例えば脂肪族アミン塩系、その第四級アンモニウム塩系、環式第四級アンモニウム塩系等のものが挙げられる。脂肪族アミン塩系カチオン界面活性剤としては、例えば1級アミン塩、2級アミン塩、3級アミン塩、脂肪族アミドアミン塩、アルキルトリアルキレングリコールアミン塩、アルキルエーテルアミン塩、アミノオキシド塩等が挙げられる。環式第四級アンモニウム塩系カチオン界面活性剤としては、例えばベンザコニウム塩、ベンゼトニウム塩、ピリジウム塩、イミダゾリウム塩等が挙げられる。

【0027】これらの界面活性剤は1種用いても良いし、また2種以上を組み合わせ用いてもよいが、乳化安定性や取り扱い性の点からアニオン界面活性剤及びノニオン界面活性剤を用いることが望ましい。また、界面活性剤は、そのHLBが8~20、中でも10~18であるものが好ましく、特にノニオン界面活性剤において

そうである。
【0028】本発明の保護艶出し剤において、界面活性剤の含有割合は0.01~2質量%、好ましくは0.1~1質量%の範囲と極少量とするのが作業時の安全性や環境への負荷の軽減の点から好ましい。この割合が0.01質量%未満では、油性保護艶出し成分が水中に十分には微分散されにくくなるし、また2質量%を超えると微分散状態が安定化され過ぎて素材表面への有効成分の速やかな放出展開が起こりにくくなる。

【0029】本発明の保護艶出し剤において、油性保護

艶出し成分をより一層効果的に水中に均一に液/液微分散させるには、親水性シリコーンを用いるのが好ましい。親水性シリコーンとしては、親水性官能基、例えばポリエーテル基（ポリオキシエチレン基、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレン基等）、アミノ基等を有するシリコーンが挙げられ、特に界面活性能を有する親水性シリコーン系界面活性剤、中でもポリエーテル変性型のものが好ましい。また、親水性シリコーンについては該官能基の導入型からみて側鎖導入型、片末端導入型、両末端導入型等が挙げられる。

【0030】殊に、親水性シリコーン系界面活性剤、中でもポリエーテル変性型のものは、油性保護艶出し成分にオルガノポリシロキサンを用いた場合、親水性シリコーン系界面活性剤のポリシロキサン主鎖が該保護艶出し成分と良好な親和性を示すため、例えばHLB10以上の高いHLBを持つものにおいても良好な湿和性を発揮し、しかも一般的な界面活性剤に比べて使用量を極めて少なくすることができるため、保護艶出し剤を対象素材に塗布した際に有効成分のすみやかな放出及び展開が可能になるので特に好ましい。また、親水性シリコーン系界面活性剤、中でもポリエーテル変性型のものは、油性保護艶出し成分にオルガノポリシロキサンを用いた場合、それを媒体である水に液/液微分散させるために水溶性であることが望ましい。そこで、そのHLBが10以上、中でも12以上となるようにするのが好ましい。

【0031】このような親水性シリコーン、例えばポリエーテル変性シリコーン等には一般に「シリコーン系界面活性剤」として市販されているものを用いることができる。その代表例としては、信越シリコーン社製のKF-351、KF-354、KF-355等、東レダウコーニング社製のSH3771、SH3772、SH3773、SH3775、SH3746等、GE東芝シリコーン社製のTSF-4440、TSF-4441、TSF-4452等、日本ユニカー社製のSILWETシリーズや、FZ-2104、FZ-2105、FZ-2118、FZ-2123、FZ-2161、FZ-2162、FZ-2163、FZ-2164、FZ-2165、L-7604等、旭化成ワッカーシリコーン社製のL-03、L-051等が挙げられる。これらのうち、いずれを用いても何ら問題はないが、保護艶出し成分にオルガノポリシロキサンを用いた場合には、それに対する親和性、水に対する溶解性、その微分散能力や取り扱い性等を勘案すると、KF-351、KF-354、KF-355、SH3771、SH3772、TSF-4440、FZ-2104、FZ-2105、FZ-2118、FZ-2161、FZ-2162、FZ-2163、L-7604、L-051等を用いることが好ましい。

【0032】これらのシリコーン系界面活性剤は、前記の他の界面活性剤を用いることなく単独で用いてもよい

10

20

30

40

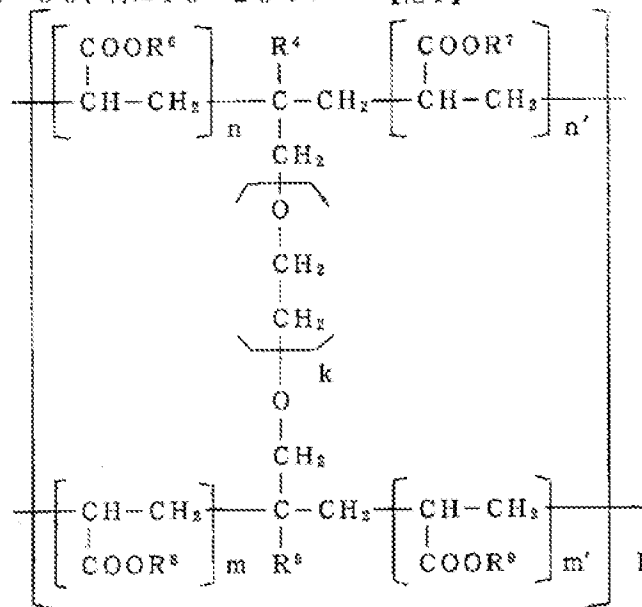
50

し、また他の界面活性剤と併用してもよい。また、本発明の保護艶出し剤において親水性シリコン系界面活性剤も含め親水性シリコンを用いる場合には、その含有割合は0.01~0.6質量%、中でも0.05~0.3質量%の範囲とするのが好ましい。この割合が0.01質量%では微分散能が十分には発揮されにくいし、また0.6質量%を超えると微分散状態が安定化され過ぎて素材表面への有効成分の速やかな放出展開が起これにくくなる。

【0033】本発明の保護塗出し剤においては、油性保護塗出し成分に対する界面活性剤の配合割合を0.02～10質量%となるように調製するのが好ましい。この割合が0.02質量%未満では微分散効果が十分には得られにくいし、また10質量%を超えると微分散状態が安定化され過ぎて素材表面への有効成分の速やかな放出展開が起りにくくなる。

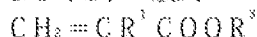
【0034】本発明の保護塗出し剤においては、媒体である水相のレオロジーを変化させ、有効成分である油性保護塗出し成分について界面活性剤により長期にわたり水中で液／液微分散状態を持続させるために両親媒性高分子増粘剤が用いられる。両親媒性高分子増粘剤は、前記したように、両親媒性すなわち油性保護塗出し成分及び媒体である水に対する良好な親和性を有する高分子増粘剤である。

【0035】両親油性高分子増粘剤として好ましくは、両親油性カルボキシビニル系ポリマーが挙げられる。両親油性カルボキシビニル系ポリマーとしては、アルキル変性カルボキシビニル系ポリマー、中でもアルキル基が炭素数8以上、好ましくは8~30、特に10~26の*

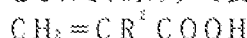


(式中、 R^1 、 R^2 は互いに同一であるか又は異なって、水素原子又は炭素数が1~30、好ましくは8~30、特に10~26のアルキル基であり、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 は少なくとも1つは水素原子であって、かつ互いに

* 長鎖であるものが好ましく、また、不飽和カルボン酸、例えばアクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、マレイン酸等からなるかあるいは不飽和カルボン酸を主とするモノマーを架橋剤の存在下に重合するとともに架橋することにより得られる架橋型ポリマーなども挙げられる。架橋剤としては、例えばエチレングリコールジアクリレート、ジビニルベンゼン、ポリアリル化合物（例えばポリアリルスクロース等）、ポリエポキシド等が挙げられる。アルキル変性カルボキシビニル系ポリマーとして好ましくは、一般式



(式中、 R^1 は水素原子、ハロゲン原子又は炭素数1～4のアルキル基を、 R^2 は炭素数1～30のアルキル基をそれぞれ示す)で表わされるコモノマーと一般式



(式中、 R^1 は水素原子、ハロゲン原子又は炭素数1～4のアルキル基を示す)で表わされるモノマーとのコポリマーからなるもの、中でも R^1 のアルキル基が炭素数8～30、好ましくは10～26の長鎖であるものや、(メタ)アクリル酸とアルキル基の炭素数が1～30、好ましくは8～30、特に10～26の(メタ)アクリル酸アルキルとの共重合体構造を主鎖とし、該主鎖同士を架橋してなる架橋型ポリマーや、(メタ)アクリル酸とアルキル基の炭素数が1～30、好ましくは8～30、特に10～26の(メタ)アクリル酸アルキルからなるかあるいはこれらを主とするモノマーを、架橋剤の存在下に重合するとともに架橋することにより得られる架橋型ポリマー、例えば一般式

(41)

同一であるか又は異なって、水素原子又は炭素数が1~30、好ましくは8~30、特に10~26のアルキル基であり、 n 、 n' 、 m 、 m' 及び1はこの一般式全体として適当な高分子量となるような任意の数であり、 k

は1~10である)で表わされる架橋型ポリマーなどが挙げられる。

【0036】また、両親媒性カルボキシビニル系ポリマーは平均分子量10万~500万、中でも30万~300万、特に50万~200万をもつものが好ましい。

【0037】両親媒性カルボキシビニル系ポリマーとしては適当な市販品をそのまま用いることもできる。この市販品としては、例えばB. F. Goodrich社のPEMULEN各種(例えばTR-1、TR-2、1621、1622等)、Carbopol各種(例えば、1610、1623、1382、1342、ETD2020等)、SEPPIC社のSOLAGAM(例えばSF306、SH210、SJ108等)、東亜合成工業社のB-300やB-500等、ロームアンドハース社のACUSOL各種(例えば、820、880、882等)や、ACULYN各種(例えば22等)等が挙げられ、中でもPEMULEN TR-1、PEMULEN TR-2、PEMULEN 1621、PEMULEN 1622、SOLAGAM SF306、SOLAGAM SH210、SOLAGAM SJ108、ACULYN 22が好ましい。なお、アルキル基で変性されていない、ポリアクリル酸、ポリアクリル酸塩(例えばナトリウム塩等)、アクリル酸-メタクリル酸共重合体等の親水性ポリマーには、油性保護塗出し成分、中でもオルガノポリシロキサンに対する親和性がほとんどなく、上記微分散状態の持続効果もほとんどない。

【0038】両親媒性高分子増粘剤については、それを単に配合するだけで増粘効果を示すものでもよいが、例えばpH調節剤で中和等pHを適切に調節することにより増粘効果を示すものなどであってもよく、このようなものとしては上記の各種両親媒性カルボキシビニル系ポリマーが挙げられ、該ポリマーはカルボキシル基を塩基性物質により中和させることにより増粘する。

【0039】この際に中和剤として用いられる塩基性物質については特に制限されないが、安全性、素材表面への影響、取り扱い性等の点からみて、一般的には水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化アンモニウム、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、塩基性アミノ酸(例えばヒスチジン、リジン、アルギニン等)、モノイソプロパノールアミン、ジイソプロパノールアミン、トリイソプロパノールアミン、2-アミノ-2-メチル-1-プロパノール、2-アミノ-2-メチル-1,3-プロパンジオール、2-アミノ-2-ヒドロキシメチル-1,3-プロパンジオール、ポリオキシエチレントリエタノールアミン等が挙げられ、中でも水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、モノイソプロパノールアミン、ジイソプロパノールアミン、トリイソプロパノールアミン、ポリオキシエチレントリエタノールアミンが好ましく、特にポ

リオキシエチレントリエタノールアミンは界面活性剤の使用量を減少させることができるので好ましい。これら塩基性物質を用いるに当たっては、所望保護塗出し剤のpHが5~9になるように添加すればよく、素材や人体に対する影響や安全性、油性保護塗出し成分、中でもオルガノポリシロキサンの微分散安定化効果等を考慮するとpH6~8に調整されるように添加するのがより好ましい。

【0040】本発明の保護塗出し剤において、両親媒性高分子増粘剤の含有割合は0.01~0.2質量%、中でも0.02~0.15質量%の範囲とするのが好ましい。この割合が0.01質量%未満では増粘効果が発揮され難くなるし、また0.2質量%を超えると粘度が上がりすぎ取り扱いにくくなる。

【0041】本発明の保護塗出し剤はこのように両親媒性高分子増粘剤により増粘され、100~3000cSt、好ましくは150~2000cStの範囲の粘度に調整されていることが肝要である。粘度が100cSt未満では微分散安定性が低下するし、また3000cStを超えると高粘度となるため取り扱いにくく、素材表面に塗布或いはスプレーした際に速やかには均一性が得られにくくなる。

【0042】本発明の保護塗出し剤に用いられる紫外線吸収剤により素材表面は日光から保護される。紫外線吸収剤については特に制限されず、例えば安息香酸系、サリチル酸系、ケイ皮酸系、ウロカニン酸系、ベンゾフェノン系、ベンゾトリアゾール系のものの他、オクチルトリアゾン、アントラニン酸メンチル、エチル-2-シアノ-3,3-ジフェニルアクリレート、オクチル-2-シアノ-3,3-ジフェニルアクリレートなどが挙げられる。

【0043】安息香酸系紫外線吸収剤としては、例えばパラアミノ安息香酸、パラアミノ安息香酸エチル、パラアミノ安息香酸グリセリル、パラジメチルアミノ安息香酸アミル、パラジメチルアミノ安息香酸オクチル、4-[N,N-ジ(2-ヒドロキシプロピル)アミノ]安息香酸エチルなどが挙げられる。サリチル酸系紫外線吸収剤としては、例えばサリチル酸エチレングリコール、サリチル酸フェニル、サリチル酸オクチル、サリチル酸ベンジル、サリチル酸p-tert-ブチルフェニル、サリチル酸ホモメンチルなどが挙げられる。ケイ皮酸系紫外線吸収剤としては、例えばケイ皮酸ベンジル、パラメトキシケイ皮酸2-エトキシエチル、パラメトキシケイ皮酸オクチル、ジパラメトキシケイ皮酸モノ-2-エチルヘキサン酸グリセリル、パラメトキシケイ皮酸イソプロピル・ジイソプロピルケイ皮酸混合物などが挙げられる。ウロカニン酸系紫外線吸収剤としては、例えばウロカニン酸、ウロカニン酸エチルなどが挙げられる。

【0044】ベンゾフェノン系紫外線吸収剤としては、例えばヒドロキシメトキシベンゾフェノン、ヒドロキシ

メトキシベンゾフェノンスルホン酸、ヒドロキシメトキシベンゾフェノンスルホン酸ナトリウム、ヒドロキシジメトキシベンゾフェノン、ジヒドロキシジメトキシベンゾフェノンスルホン酸ナトリウム、ジヒドロキシベンゾフェノン、テトラヒドロキシベンゾフェノン、ヒドロキシオクチルベンゾフェノンなどが挙げられる。

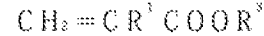
【0045】ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤としては、例えば2-(2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3'-t-ブチル-5'-メチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2-[2'-ヒドロキシ-3', 5'-ジ(t-ブチル)フェニル]-5-クロロベンゾトリアゾール、2-[2'-ヒドロキシ-3', 5'-ジ(t-ブチル)フェニル]ベンゾトリアゾール、2-[2'-ヒドロキシ-3', 5'-ジ(t-オクチル)フェニル]ベンゾトリアゾール、2-[2'-ヒドロキシ-3'-(3'', 4'', 5'', 6''-テトラヒドロフタルイミドメチル)-5'-メチルフェニル]ベンゾトリアゾール、2-[2'-ヒドロキシ-3', 5'-ジ(t-アミル)フェニル]ベンゾトリアゾール、メチル-3-[3-(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)-5-t-ブチル-4-ヒドロキシフェニル]プロピオネートとポリエチレングリコール300の反応生成物(チバスペシャリティケミカルズ社製、商品名「チヌビン1130」)などが挙げられる。

【0046】これらの紫外線吸収剤は、通常、本発明の保護艶出し剤の他の成分と同時に処方すればよく、また非水溶性の紫外線吸収剤についてはあらかじめ前記の界面活性剤に溶解してから用いてもよい。上記紫外線吸収剤のうち、素材表面を紫外線から強力に保護するためにはベンゾフェノン系やベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤を用いるのが好ましい。また、チヌビン1130のような、ポリエーテル基が付加された紫外線吸収剤は、界面活性作用も示すため界面活性剤量を低減することができるので好ましい。

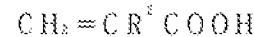
【0047】本発明の保護艶出し剤において、紫外線吸収剤の含有割合は0.01~0.5質量%、中でも0.02~0.3質量%の範囲とするのが好ましい。この割合が0.01質量%未満では本来の効果が発揮され難いし、また0.5質量%を超えるとその量に見合う効果の向上が得られにくくなり、むしろ経済的にも不利となる。

【0048】本発明の保護艶出し剤としてより好ましいのは、オルガノポリシロキサン5~50質量%、界面活性剤0.01~2質量%、両親媒性カルボキシビニル系ポリマー0.01~0.2質量%、紫外線吸収剤0.01~0.5質量%を含有してなり、かつ粘度が100~3000cStである水性エマルジョン型硬表面保護艶出し剤であり、中でも油滴粒子径が100μm未満、中でも50μm未満であるのが好ましく、さらに加えて

0.5μm以上であるのがより一層好ましい。このような油滴粒子径とすると、油滴の微分散状態を均一に長期間維持しうるし、またエマルジョンの安定性を高めるので好ましい。この好適保護艶出し剤の中でも好ましいのは、オルガノポリシロキサンとしてジメチルポリシロキサン及び/又は変性ジメチルポリシロキサンを用いるか、或いはジメチルポリシロキサン及び/又は変性ジメチルポリシロキサンを主とし、シリコーンレジン及び/又はシリコーンゴムを併用し、かつ両親媒性カルボキシビニル系ポリマーとして一般式



(式中、 R^1 は水素原子、ハロゲン原子又は炭素数1~4のアルキル基を、 R^2 は炭素数1~30のアルキル基をそれぞれ示す)で表わされるモノマーと一般式



(式中、 R^1 は水素原子、ハロゲン原子又は炭素数1~4のアルキル基を示す)で表わされるモノマーとのコポリマーからなるもの、中でもアルキル基が炭素数8~30、好ましくは10~26の長鎖であるものや、(メタ)アクリル酸とアルキル基の炭素数が1~30、好ましくは8~30、特に10~26の(メタ)アクリル酸アルキルの共重合体であって、かつその主鎖同士が架橋された構造を持つものや、(メタ)アクリル酸とアルキル基の炭素数が1~30、好ましくは8~30、特に10~26の(メタ)アクリル酸アルキルからなるかあるいはこれらを主とするモノマーを、架橋剤の存在下に重合するとともに架橋することにより得られる架橋ポリマーを用いたものであり、中でも特に上記オルガノポリシロキサンのうちジメチルポリシロキサンを用いるか或いはそれを主とし、これにシリコーンレジンや、シリコーンゴムや、変性ジメチルポリシロキサン、中でもアミノ変性ジメチルポリシロキサンやフルオロアルキル変性ジメチルポリシロキサンを組み合わせたものを用いた場合である。両親媒性カルボキシビニル系ポリマーについては、さらに平均分子量10万~500万、中でも30万~300万、特に50万~200万をもつものが好ましい。

【0049】本発明の保護艶出し剤には、その目的をそこなわない範囲で必要に応じて通常保護艶出し剤に用いられる添加成分、例えば熱安定剤、酸化防止剤、防腐剤、顔料、染料、香料、水溶性溶剤等を適宜添加することができる。

【0050】本発明の保護艶出し剤は、ディスペ等の攪拌装置を備えた溶解槽に所定の各成分を添加し、攪拌、混合することにより容易に調製することができる。調製方法として好ましくは、まず、溶媒たる水に両親媒性高分子増粘剤をあらかじめ溶解させる。この際、あらかじめ両親媒性高分子増粘剤の高濃度液を調製しておき、単に水で希釈するだけにしてもよい。次いで、中和剤以外の各配合成分を一括に或いは順次に添加し、攪拌、混合

する。順次に添加する際には、添加順序は特に問わない。配合成分が均一に微分散されたことを確認したのち、中和剤を添加し系を増粘させ微分散状態を安定化させる。このとき、適当な時間、例えば20分間程度を限度として攪拌を継続すれば、更に均一性に優れたものとすることができる。また、本発明における高分子増粘剤は両親油性であるため、最初に溶解させる媒体を油性の保護艶出し剤成分としても何ら差し支えない。この場合は、中和剤を除く他の成分を前記したように添加していき、最後に中和増粘させれば良い。前記と同様、中和後適当な時間攪拌を継続すれば、更に均一性に優れたものとすることができる。

【0051】本発明の保護艶出し剤で素材表面を処理するには特に制限はなく、ハンドスプレー等でスプレーすることもできるし、直接あるいはスポンジや布等につけて塗布し塗り広げることでもできる。いかなる処理の場合においても、保護艶出し成分が速やかに放出されるため単に塗布するか或いは塗布後軽く拭き上げるだけで非常に優れた光沢を素材表面に付与することができ、形成された保護艶出し膜は長期間にわたり優れた光沢を保ったまま雨水等により流亡することなく保持することができる。

【0052】

【実施例】以下実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの例によって何ら限定されるものではない。なお、分析手段として、IRスペクトルは島津製作所製FTIR-8200PC型(KBr法で測定)を、また平均分子量は島津製作所製高速液体クロマトグラフィーLC-6AD(示差屈折率検出器:同RID-6A、カラムSHODEX製GPC KF805、ポリスチレンの標準曲線使用、溶媒テトラヒドロフラン)をそれぞれ用いて測定した。

【0053】合成例1(両親油性カルボキシビニル系ポリマーの合成)

攪拌器、冷却器、温度制御装置を備えた300ml反応容器にメタクリル酸ベヘニル11.82g(30mmol)、アクリル酸0.22g(3mmol)をベンゼン100gと共に仕込み窒素気流下で70℃まで昇温させた。次いで、20gのベンゼンに溶解させた2,2'-アゾビス(イソブチロニトリル)(東京化成製試薬)0.03g(0.18mmol)を、窒素気流下、攪拌

しながら20分間かけて滴下した後、80℃まで更に昇温し12時間反応を継続させた。反応終了後、反応系を10℃にまで冷却し、10倍容量の水を加え攪拌した後、分液ロートにより水相を分取した。分取した水相をエバポレーターにより濃縮後、さらに恒温真空乾燥機にて40℃で24時間乾燥させて白色粉末のアクリル酸・メタクリル酸ベヘニル共重合体(平均分子量80万)

9.74g(収率82%)を得た。

FT-IR(cm^{-1}): 2400~3400($-\text{COOH}$)、1725($-\text{COOR}^3$)

この共重合体を合成物1と称する。

【0054】合成例2(両親油性カルボキシビニル系ポリマーの合成)

攪拌器、冷却器、温度制御装置を備えた300ml反応容器にアクリル酸ステアシル5.11g(16mmol)、アクリル酸ベヘニル3.67g(10mmol)、アクリル酸0.14g(2mmol)、ポリエチレン(4mmol)グリコールジアクリレート(新中村化学製NKエステルA-200)0.03g(0.09mmol)をベンゼン100gと共に仕込み窒素気流下で60℃まで昇温させた。次いで、20gのベンゼンに溶解させた2,2'-アゾビス(イソブチロニトリル)

0.03g(0.18mmol)を、窒素気流下、攪拌しながら20分間かけて滴下した後、80℃まで更に昇温し20時間反応を継続させた。反応終了後、反応系を10℃まで冷却し、10倍容量の水を加え攪拌した後、分液ロートにより水相を分取した。分取した水相をエバポレーターにより濃縮後、さらに恒温真空乾燥機にて40℃で24時間乾燥させて白色粉末のアクリル酸・アクリル酸アルキル架橋型共重合体(平均分子量180万)6.35g(収率71%)を得た。

FT-IR(cm^{-1}): 2300~3500($-\text{COOH}$)、1740($-\text{COOR}^3$)

この共重合体を合成物2と称する。

【0055】実施例1~25、比較例1~6

上記合成例1、2及び下記に示す各成分の中から表1~3に示す処方、同表に示す粘度を有する各種硬表面保護艶出し剤を試料として調製した。

【0056】

【表1】

	実 施 例												
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
KF-95-100			5		5	8					10		
KF-95-250	10			10	5		7	7	5	7			
KF-95-1500		20	5	10	6	7	7	8	10	8		10	30
KF-95-3000	10		5	5	10	6	7	6	5	7	10	10	
KF-95-6000				5		4					20		
PS1265-1000		5											
R.A. 1038			5										
/497ET-95	0.8		0.3	0.02	0.1		0.2	0.4	0.6	0.8		0.4	0.5
/497ET-152		0.2				0.4					0.4		
/497ES-169	0.01												
780077 L-62												0.6	
KF-351									0.1				
KF-354			0.06			0.1			0.1				
KF-355										0.15			
SILNET FZ-2161	0.01	0.01		0.01			0.05	0.1					0.05
SILNET L-7854					0.01						0.1		
PERULEN TR-1	0.06												0.02
PERULEN TR-2		0.08	0.1	0.05	0.08		0.1	0.1	0.15			0.1	0.08
PERULEN 1621											0.08		
PERULEN 1522						0.15				0.2			
SOLAGAM SF306													
Uvimi MS-40	0.05												
YIOSORB 583					0.05	0.05				0.05	0.05		
TRUVIN 1130		0.05	0.05	0.05			0.05	0.05	0.05			0.05	0.05
Flux77-9777	0.06	0.08	0.1	0.06	0.08	0.15	0.1	0.1	0.15	0.2		0.08	0.1
33007777(184)											0.04		
127777													
バ ラ ンス													
調整値/9777(%)	4.6	0.8	1.8	0.15	0.5	2.0	1.2	2.4	4.0	4.5	1.3	1.5	1.8
pH	6.98	7.11	7.17	6.85	7.02	6.88	6.90	6.96	7.12	7.26	7.23	6.93	6.90
粘度	500	295	290	150	220	270	220	300	320	2100	500	330	440

【0057】

【表2】

	実 施 例											
	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25
KF-96-100						1.0		5				
KF-96-350							5	5	5	5	5	5
KF-96-1000	2.0	1.8	2.5	2.0	2.0	1.0	1.0	5	5	5	5	5
KF-96-3000							5				1.0	1.0
TSF4702										2		
1/19/ET-95		0.7	0.2					0.8				0.2
1/19/ET-102	0.5									0.2	0.4	
1/19/ES-169							1.0		0.7			
7902-7 L-62				0.8								
7/25/1 N2030						1.0						
KF-351	0.1											
KF-354				0.05								
KF-355		0.1								0.01		
SILVET FZ-2161			0.07		0.2						0.1	
SILVET L-7904								0.2	0.01			0.05
※※※ 1	0.2		0.1									
※※※ 2		0.1	0.1	0.15								
PERULEN TR-2						0.1	0.08					
PERULEN 1622					0.15							
SOLAGAM SF206							0.45			0.2		
SOLAGAM SH210								0.36				
SOLAGAM SF106									0.57			
ACHLYN 22											0.6	0.5
Uvinul MS-40	0.05					0.05	0.05	0.05	0.05	0.05		
VIDOSORB 585			0.05	0.05	0.05							
TINUVIN 1130		0.05									0.05	0.05
1/19/ET-95				0.15	0.15	0.1					0.30	0.20
※※※1/19/ET(10%)	0.08	0.1	0.15									
付/表3	バ ラ ン ス											
※※※※/※※※※(%)	3.0	4.4	1.6	4.3	1.0	5.0	5.0	6.7	7.1	1.8	2.5	1.3
pH	5.90	7.80	6.80	7.92	7.01	7.50	6.53	6.49	6.45	7.60	7.60	7.77
粘度	500	570	1200	800	750	250	170	120	130	200	225	190

【0058】

【表3】

	比 較 例					
	1	2	3	4	5	6
KF-96-350			7		5	5
KF-96-1000	20	20	8	20	10	10
KF-96-3000			6		5	5
ノイゲンET-95			0.4			1.0
ノイゲンET-102				0.5		
KF-351						
SILWET FZ-2161			0.1			
PEMULEN TR-2					0.15	
アロン A-108	0.38		0.38			
アロン A-7100				0.48		
アロン B-500		0.29				
Uvinul MS-40					0.05	
VIOSORB 583						0.05
TINUVIN 1130	0.05	0.05	0.05	0.05		
トリジン-N7M3					0.15	
イソノール	バ ラ ン ス					
界面活性剤/シリコン(%)	—	—	2.4	2.5	—	5
pH	5.30	4.85	5.57	5.10	6.80	6.55
粘度	15	30	20	150	750	20

【0059】調製方法については次のとおり。攪拌装置を備えた溶解槽に所定量のイオン交換水を入れ、これに所定高分子増粘剤又は高分子乳化剤を加えて溶解させ、攪拌しながら中和剤を除く他の成分を加えて均一に分散させたのち、中和剤を加えて所定のpHに調整し、20分間攪拌した。これらの操作は全て室温条件下で行った。なお、高分子増粘剤又は高分子乳化剤があらかじめアルカリ塩等で中和されている場合は、pH調整操作を省いてもよい。又、各種アルキル変性カルボキシビニル系ポリマーについては、その有効成分に基づいて配合した。pHは堀場製作所製ガラス電極pHメーター「F-13型」で、また粘度は東京科学製B型粘度計「B6H型」でそれぞれ測定した。

【0060】各成分については以下のとおり。

- ・ KF-96-100：信越化学製ストレートジメチルシリコンオイル、100cSt
- ・ KF-96-350：同、350cSt
- ・ KF-96-1000：同、1000cSt
- ・ KF-96-3000：同、3000cSt
- ・ KF-96-6000：同、6000cSt
- ・ TSF4702：GE東芝シリコン製側鎖アミノ基変性シリコン、500cSt
- ・ FS1265-1000：東レダウコーニングシリコン製側鎖フルオロアルキル基変性シリコン、1000cSt
- ・ R.A. 1038：旭化成ワッカーシリコン製シリコンレジン「Release Agent 1038 (2000cSt)」の略

- ・ ノイゲンET-95：第一工業製葉製ノニオン系界面活性剤、ポリオキシエチレンアルキルエーテル（合成アルコール系）、HLB=10.5
- ・ ノイゲンET-102：同、ポリオキシエチレンラウリルエーテル（天然アルコール系）、HLB=10.8
- ・ ノイゲンES-169：同、ポリオキシエチレンオレイン酸エステル、HLB=13.5
- ・ ブロニック62：旭電化製ノニオン系界面活性剤、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンブロック共重合体
- ・ テイカライトN2030：テイカ製アニオン系界面活性剤、ナトリウム高級アルコール硫酸塩
- ・ KF-351：信越化学製側鎖ポリエーテル基変性シリコン活性剤、HLB=14.5
- ・ KF-354：同、HLB=18
- ・ KF-355：同、HLB=14.4
- ・ SILWET FZ-2161：日本ユニカー製側鎖ポリエーテル変性シリコン界面活性剤、HLB=18
- ・ SILWET L-7604：同、HLB=13
- ・ PEMULEN TR-1：B. F. Goodrich製アルキル変性カルボキシビニル系ポリマー、主成分「アクリル酸・メタクリル酸アルキル共重合体」、CTFA名「Acrylates/C10-30 Alkyl Acrylate Crosspolymer」
- ・ PEMULEN TR-2：同
- ・ PEMULEN 1621：同、工業グレード品
- ・ PEMULEN 1622：同、工業グレード品
- ・ アロン A-108：東亜合成製高分子増粘剤、ポリアクリル酸、有効成分26%
- ・ アロン A-7100：東亜合成製高分子増粘剤、ポリアクリル酸ナトリウム、有効成分21%
- ・ アロン B-500：東亜合成製高分子増粘剤、アクリル酸メタクリル酸共重合体、有効成分35%
- ・ SOLAGAM SF306：SEPPIC製アルキル変性カルボキシビニル系ポリマー、有効成分43%
- ・ SOLAGAM SH210：同、有効成分55%
- ・ SOLAGAM SJ108：同、有効成分35%
- ・ ACULYN 22：ロームアンドハース（Rohm and Haas）製アルキル変性カルボキシビニル系ポリマー、CTFA名「Acrylates/Stearic acid-20 Methacrylate Copolymer」、有効成分30%
- ・ Uvinul MS-40：BASF製ベンゾフェノン系紫外線吸収剤、CTFA名「ベンゾフェノン-4」
- ・ VIOSORB 583：共同薬品製ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤、化学名「2-(2'-ヒドロキ

シ-5'-オクチルフェニル)ベンゾトリアゾール」
 ・ TINUVIN (チヌビン) 1130:チバスペ
 シャリティーケミカルズ製ベンゾトリアゾール系紫外線
 吸収剤、メチル-3-〔3-(2H-ベンゾトリアゾ
 ール-2-イル)-5-t-ブチル-4-ヒドロキシフェ
 ニル〕プロピオネートとポリエチレングリコール300
 との反応生成物

・ トリエタノールアミン:高分子増粘剤の中和剤
 ・ 水酸化ナトリウム:高分子増粘剤の中和剤、但し2
 0%水溶液として使用

【0061】各試料の諸性質について以下の試験又は測
 定方法で調べ、必要に応じ評価した。その結果を、表4
 及び表5に示す。

【0062】(1) 油滴粒度分布

試料について、(A)調製直後、(B)ヤマト科学製低
 温乾燥器「DK-63」で50℃で1ヶ月間放置後、

(C)長野科学機械製作所製サイクリング試験器「LH
 -40-13P型」で1ヶ月放置後、それぞれ油滴粒度
 分布状態を堀場製作所製レーザ回折/散乱式粒子径分布
 測定装置「LA-920」で測定し、次の基準で評価し
 た。

◎:50μm以上の油滴が存在しない。

○:100μm以上の油滴が存在しない。

△:100μm以上の油滴が油滴全体の20%を超えな
 い範囲で存在する。

×:100μm以上の油滴が油滴全体の20%を超える
 範囲で存在する。

【0063】(2) 安定性

試料について、(A)調製直後、(B)ヤマト科学製低
 温乾燥器「DK-63」で50℃で1ヶ月間放置後、

(C)長野科学機械製作所製サイクリング試験器「LH
 -40-13P型」で1ヶ月放置後、それぞれ乳化状態
 やその推移を目視で観察した。

◎:完全な乳化状態である。

○:視認可能な油滴がわずかに生じるが水相の分離は認
 められない。

△:視認可能な油滴がかなり生じるが水相の分離は認め
 られない。

×:油相或いは水相の分離層が生じる。

【0064】(3) レベリング性

試料をハンドスプレーガンでタイヤに吹きつけ、スポン
 ジで円周状に3周拭き上げたのち、乾燥し、目視により
 以下の基準で評価した。

◎:完全な均一膜を形成し塗りむらが全くない。

○:全体に均一膜を形成しているが、至近距離からの目
 視ではごく一部に濃淡がある。

△:タイヤの一部に明らかな塗りむらがある。

×:タイヤ全面に明らかな塗りむらがある。

【0065】(4) 光沢

試料をハンドスプレーガンでタイヤに吹きつけ、スポン

ジで円周状に3周拭き上げ、光沢及びタイヤ面における
 5×5mm大の文字の写り込み具合を目視により以下の
 基準で評価した。

◎:優れた光沢があり、写り込んだ文字がはっきり読み
 とれる。

○:光沢は明らかにあるが、写り込んだ文字は識別でき
 るもののややぼやけている。

△:光沢はあるものの、写り込んだ文字は輪郭程度しか
 識別できない。

10 ×:光沢も劣り、写り込んだ文字も識別できない。

【0066】(5) 撥水性

試料を、あらかじめ中性洗剤で洗浄した天然ゴム試験片
 (日本テストパネル製、2×30×120mm)に50
 μl滴下し、スポンジで均一に塗り広げたのち、1時間
 乾燥させ、水に対する静止接触角を測定した。なお、こ
 の接触角の測定には、協和界面化学製自動接触角測定装
 置CA-Z型を使用した。また、試料塗布前の天然ゴム
 試験片に対する水の静止接触角は75°であった。

【0067】(6) 耐久性(1)及び(11)

20 試料を、天然ゴム試験片(日本テストパネル大阪製、2
 ×70×150mm)に1ml滴下し、スポンジで均一
 に塗り広げ、乾燥したのち、JIS-D-0205に規
 定される「自動車部品の耐候性試験方法」による屋外直
 接暴露試験(標準:WON-S)に従い、2週間、屋外
 暴露試験を行った。試験期間中、雨は4日間、曇りは1
 日間、晴れは9日間、平均気温24℃であった。この試
 験にはJIS-Z-2381に規定される直接暴露装置
 を使用し、試料当り3枚の評価試験片と1枚の対比用保
 存試験片を作成した。次いで、水流のみで軽く水洗した
 試験後の試験片について、耐久性(1)として試験前の
 試験片に対する光沢及び撥水性の維持の程度を、耐久性
 (11)として耐汚染性を汚れの度合いでそれぞれ目視
 により観察し、評価した。評価時には3枚の評価試験片
 と対比用保存試験片を比較して評価を平均化した。評価
 基準は以下のとおりである。

(光沢及び撥水性)

◎:光沢、撥水性共にほぼ変化がない。

○:光沢、撥水性のいずれかで多少劣化する。

△:光沢、撥水性のいずれかで明らかに劣化する。

40 ×:光沢、撥水性共に明らかに劣化する。

(耐汚染性)

◎:ほとんど汚れが付着していない。

○:汚れがあるものの目立たない。

△:汚れがかなり目立つ。

×:よごれがひどい。

【0068】(7) 保護性

上記耐久性試験と同様にして暴露試験を行ったのち、水
 流のみで軽く水洗した試験後の試験片のひび割れの発生
 状態について目視により観察し、以下の基準で評価し
 た。

◎：ひび割れが全く発生していない。

* ×：試験片全面に明らかなひび割れが発生している。

○：視認しにくい微細なひび割れが発生している。

【0069】

△：試験片の一部に明らかなひび割れが発生している。*

【表4】

	油滴粒度分布			安定性			レベリ ング性	光沢	撥水性	耐久性 (I)	耐久性 (II)	保護性
	A	B	C	A	B	C						
実施例 1	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○	86	○	○	○
実施例 2	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	100	◎	◎	○
実施例 3	◎	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎	98	◎	◎	◎
実施例 4	○	○	○	◎	○	◎	○	◎	96	◎	◎	◎
実施例 5	◎	○	○	◎	○	○	◎	◎	95	◎	◎	○
実施例 6	◎	○	○	◎	◎	◎	○	◎	94	◎	○	○
実施例 7	◎	○	◎	◎	◎	◎	○	◎	96	◎	○	○
実施例 8	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○	◎	93	◎	○	○
実施例 9	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	91	○	○	○
実施例10	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○	92	○	○	△
実施例11	◎	○	○	◎	○	○	△	○	93	◎	◎	◎
実施例12	◎	○	○	◎	○	◎	○	○	89	○	○	△
実施例13	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○	◎	90	◎	○	○
実施例14	◎	○	○	◎	○	◎	○	◎	87	○	○	○
実施例15	◎	○	◎	◎	◎	◎	○	○	86	△	○	△
実施例16	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	90	○	○	○
実施例17	◎	○	◎	◎	◎	◎	◎	○	86	△	○	△
実施例18	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○	87	○	○	○
実施例19	◎	△	○	◎	○	○	○	○	85	△	○	△
実施例20	◎	○	○	◎	○	○	○	◎	84	◎	○	○
実施例21	◎	△	○	◎	△	○	◎	○	85	○	○	△
実施例22	◎	○	○	◎	○	○	○	○	81	○	△	△
実施例23	◎	○	○	◎	◎	◎	◎	◎	94	◎	△	○
実施例24	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○	89	○	○	○
実施例25	◎	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎	91	○	○	○

【0070】

※ ※ 【表5】

	油滴粒度分布			安定性			レベリ ング性	光沢	撥水性	耐久性 (I)	耐久性 (II)	保護性
	A	B	C	A	B	C						
比較例 1	×	×	×	△	×	×	△	○	81	×	×	×
比較例 2	△	×	×	△	×	×	△	○	82	△	×	×
比較例 3	◎	×	×	◎	×	×	△	○	85	×	×	×
比較例 4	◎	×	×	◎	×	×	△	○	83	△	×	×
比較例 5	△	×	△	○	△	△	×	×	92	○	○	△
比較例 6	△	×	×	△	×	×	△	△	84	×	×	×

【0071】これより、各実施例の硬表面保護つや出し 40
剤は、界面活性剤をごく少量しか用いていないにも拘わ
らず、安定性に優れ、また、簡単な操作で基材に塗布す
るのみで、レベリング性、光沢、撥水性にすぐれた被膜
を基材表面に付与することができ、かつこの被膜は耐久
性に優れ、しかもこの被膜は基材表面の外観や美観を向
上させるだけでなく、基材を十分に保護することも分
る。

【0072】

【発明の効果】本発明の硬表面保護つや出し剤は、硬表
面、中でもゴム・、レザー・又は樹脂系表面、特に車両
のそれ、例えばタイヤ、バンパー、車室内装部材等の表
面に対し、光沢性、安定性、レベリング性、耐久性、保
護性に優れた被膜を形成し、この被膜形成処理を塗布す
るか或いは塗布後簡単に拭き上げるだけで可能とするな
ど作業性が良好であるという顕著な効果を奏する。